

MANUFACTURE OF RADIATION PICTURE CONVERSION PANEL

Patent number: JP62110200
Publication date: 1987-05-21
Inventor: KANO AKIKO; TSUCHINO HISANORI; AMITANI KOJI;
SHIMADA FUMIO
Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND
Classification:
- international: G21K4/00
- european:
Application number: JP19850250530 19851107
Priority number(s): JP19850250530 19851107

Report a data error here

Abstract not available for JP62110200

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-110200

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)5月21日

G 21 K 4/00

8406-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑬ 発明の名称 放射線画像変換パネルの製造方法

⑭ 特 願 昭60-250530

⑮ 出 願 昭60(1985)11月7日

⑯ 発 明 者	加 野 亜 紀 子	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑯ 発 明 者	土 野 久 憲	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑯ 発 明 者	網 谷 幸 二	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑯ 発 明 者	島 田 文 生	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 出 願 人	小西六写真工業株式会 社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

放射線画像変換パネルの製造方法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

支持体上に少くとも一層の珪尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルの製造方法において、前記珪尽性蛍光体層を不活性ガス雰囲気中で蒸着して空隙を有する蛍光体層を形成する工程と、前記珪尽性蛍光体層を加熱して前記空隙の一部を前記珪尽性蛍光体層の厚み方向に拡げる工程とを有することを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

【産業上の利用分野】

本発明は珪尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは鮮鋭性の高い放射線画像を与える放射線画像変換パネルの製造方法に関するものである。

【従来技術】

X線画像のような放射線画像は病気診断用など

に多く用いられている。このX線画像を得るために、被写体を透過したX線を蛍光体層(蛍光スクリーン)に照射し、これにより可視光を生じさせてこの可視光を通常の写真をとるときと同じように銀塩を使用したフィルムに照射して現像した、いわゆる放射線写真が利用されている。しかし、近年銀塩を塗布したフィルムを使用しないで蛍光体層から直接画像を取り出す方法が工夫されるようになった。

この方法としては被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体を例えば光又は熱エネルギーで励起することによりこの蛍光体が上記吸収により蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出して画像化する方法がある。具体的には、例えば米国特許3,859,527号及び特開昭55-12144号には珪尽性蛍光体を用い可視光線又は赤外線を珪尽励起光とした放射線画像変換方法が示されている。この方法は支持体上に珪尽性蛍光体層を形成した放射線画像変換パネルを使用するもので、この放射

線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層に被写体を透過した放射線を当てて被写体各部の放射線透過度に対応する放射線エネルギーを蓄積させて潜像を形成し、しかる後にこの輝尽性蛍光体層を輝尽励起光で走査することによって各部の蓄積された放射線エネルギーを輝尽発光として放射させこの光の強弱による光信号をたとえば光電変換し、画像再生装置により画像を得るものである。この最終的な画像はハードコピーとして再生してしも良いし、CRT上に再生してしも良い。

さて、この放射線画像変換方法に用いられる輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルは、前述の蛍光スクリーンを用いる放射線写真法の場合と同様に放射線吸収率及び光変換率(両者を含めて以下「放射線感度」という)が高いことは言うに及ばず画像の粒状性が良く、しかも高鮮鋭性であることが要求される。

ところが、一般に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルは粒径 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の粒子状の輝尽性蛍光体と有機結着剤とを含む分散液を支

ル)あるいは放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層の構造的乱れ(構造モトル)等によって決定されるので、輝尽性蛍光体層の層厚が薄くなると、輝尽性蛍光体層に吸収される放射線量子数が減少して量子モトルが増加したり構造的乱れが顕在化して構造モトルが増加したりして画質の低下を生ずる。よって画像の粒状性を向上させるためには輝尽性蛍光体層の層厚は厚い必要があった。

即ち、前述のように、従来の放射線画像変換パネルは放射線に対する感度及び画像の粒状性と画像の鮮鋭性とが輝尽性蛍光体層の層厚に対してまったく逆の傾向を示すので、前記放射線画像変換パネルは放射線に対する感度と粒状性と鮮鋭性のある程度の相互犠牲によって作成されてきた。

ところで従来の放射線写真法における画像の鮮鋭性が蛍光スクリーンの中の蛍光体の瞬間発光(放射線照射時の発光)の広がりによって決定されるのは周知の通りであるが、これに対し、前述の輝尽性蛍光体を利用した放射線画像変換方法における画像の鮮鋭性は放射線画像変換パネル中の輝尽

持体あるいは保護層上に塗布・乾燥を行う製造方法により作成されるので、輝尽性蛍光体の充填密度が低く(充填率50%)、放射線感度を充分高くするには第4図(a)に示すように輝尽性蛍光体層の層厚を厚くする必要があった。

同図から明らかなように輝尽性蛍光体層の層厚 $200 \mu\text{m}$ のときに輝尽性蛍光体の附着量は $50 \text{mg}/\text{cm}^2$ であり、層厚が $350 \mu\text{m}$ までは放射線感度は直線的に増大して $450 \mu\text{m}$ 以上で飽和する。尚、放射線感度が飽和するのは、輝尽性蛍光体層が厚くなり過ぎると、輝尽性蛍光体粒子間での散乱のため輝尽性蛍光体層内部で発生した輝尽発光が外部に出てこなくなるためである。

一方、これに対し前記放射線画像変換方法における画像の鮮鋭性は第4図(b)に示すように、放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層の層厚が薄いほど高い傾向にあり、鮮鋭性の向上のためには、輝尽性蛍光体層の薄層化が必要であった。

また、前記放射線画像変換方法における画像の粒状性は放射線量子数の場所的ゆらぎ(量子モト

性蛍光体の輝尽発光の広がりによって決定されるのではなく、すなわち放射線写真法におけるように蛍光体の発光の広がりによって決定されるのではなく、輝尽励起光の該パネル内での広がり依存して決まる。なぜならばこの放射線画像変換方法においては、放射線画像変換パネルに蓄積された放射線画像情報は時系列化されて取り出されるので、ある時間(t_i)に照射された輝尽励起光による輝尽発光は望ましくは全て採光されその時間に輝尽励起光が照射されていた該パネル上のある画素(x_i, y_i)からの出力として記録されるが、もし輝尽励起光が該パネル内で散乱等により広がり、照射画素(x_i, y_i)の外側に存在する輝尽性蛍光体をも励起してしまうと、上記(x_i, y_i)なる画素からの出力としてその画素よりも広い領域からの力が記録されてしまうからである。従って、ある時間(t_i)に照射された輝尽励起光による輝尽発光が、その時間(t_i)に輝尽励起光が真に照射されていた該パネル上の画素(x_i, y_i)からの発光のみであれば、その発光がいかなる広がりを持つもので

あろうと得られる画像の鮮鋭性には影響がない。

このような情況の中で、放射線画像の鮮鋭性を改善する方法がいくつか考案されて来た。例えば特開昭55-146447号記載の放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層中に白色粉体を混入する方法、特開昭55-163500号記載の放射線画像変換パネルを輝尽性蛍光体の輝尽励起波長領域における平均反射率が前記輝尽性蛍光体の輝尽発光波長領域における平均反射率よりも小さくなるように着色する方法等である。しかし、これらの方法は鮮鋭性を改良すると必然的に感度が著しく低下してしまい、好ましい方法とは言えない。

一方これに対し本出願人は既に特願昭59-196365号において前述のような輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルにおける従来の欠点を改良した新規な放射線画像変換パネルおよびその製造方法として、輝尽性蛍光体層が結着剤を含有しない放射線画像変換パネルおよびその製造方法を提案している。これによれば、放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層が結着剤を含有しないの

線網との組み合わせなどを製造する工程を含むため、製造工程が複雑であるという欠点を有していた。さらに前記素地層の構造をある程度以上微細化することは困難であり、画像の鮮鋭性にも限界があった。

【発明の目的】

本発明は輝尽性蛍光体を用いた前記提案の放射線画像変換パネルの製造方法に関連し、これをさらに改良するものであり、本発明の目的は放射線に対する感度が向上すると共に鮮鋭性の高い画像を与える放射線画像変換パネルの製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は粒状性が向上すると共に、鮮鋭性の高い画像を与える放射線画像変換パネルの製造方法を提供することにある。

さらに本発明の他の目的は、放射線画像変換パネル(以後変換パネルと略称する)を安価に安定して製造することのできる簡便な製造方法を提供することにある。

【発明の構成】

で輝尽性蛍光体の充填率が著しく向上すると共に輝尽性蛍光体層の透明性が向上するので、前記放射線画像変換パネルの放射線に対する感度と画像の粒状性が改善されると同時に、画像の鮮鋭性も改善される。

さらに本出願人は特願昭59-266912~266916号において輝尽性蛍光体層が微細柱状ブロック構造を有する放射線画像変換パネルおよびその製造方法を提案している。これによると、輝尽励起光は微細柱状ブロック構造の光誘導効果のため柱状ブロック内で反射を繰り返しながら柱状ブロック外に散逸することなく柱状ブロックの底まで到達するため、輝尽発光による画像の鮮鋭性をより増大することができる。

しかしながら前記特願昭59-266912~266916号の放射線画像変換パネル製造方法においては、微細柱状ブロックの素地となるべき層すなわち支持体表面の微細な凹凸パターンあるいは微小タイル状板が互いに隔絶されて敷き詰められたごとき構造あるいは微小タイル状板とそれらを区画する細

前記の本発明の目的は、支持体上に少なくとも一層の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルの製造方法において、前記輝尽性蛍光体層をガス雰囲気中で蒸着して空隙を有する蛍光体層を形成する工程と、前記輝尽性蛍光体層を加熱して前記空隙の一部を前記輝尽性蛍光体層の厚み方向に拡げる工程とを有することを特徴とする変換パネルの製造方法によって達成される。

次に本発明を具体的に説明する。

第2図に本発明の変換パネル製造方法(以後、単にパネル製造方法と略称することがある)において輝尽性蛍光体層の形成に使用される蒸着装置の一例の概略図を示す。

第2図の蒸着装置は真空槽20および真空槽基板21とその一部に設けられた排気口22およびメインバルブ23を有する。真空槽20の内部には蒸発源を加熱するためのポートまたはルツボ24があり、ポートまたはルツボの中には輝尽性蛍光体25が充填されている。ポートまたはルツボ24の開口端上方に変換パネルの支持体26があり、輝尽性蛍光体25

はこの支持体の表面に蒸着され輝尽性蛍光体層を形成する。支持体26上部には支持体加熱用ヒーター27が設けられ、また膜厚制御用の測定子28が支持体と並設されている。真空槽基板21を通して不活性ガスを導入するための管29および真空計211が取付けられておりガス導入管29には微量の気体流入を制御できるバリアブルリークバルブ210が取付けられている。

本発明のパネル製造方法において使用される蒸着装置は第2図に示すものとは限らず、不活性ガス雰囲気中で被蒸着物に輝尽性蛍光体を蒸着することのできる装置であればいかなるものであってもよい。

さて、第2図の装置を用いて行なう本発明のパネル製造方法を具体例として述べる。該方法においては、まず支持体を蒸着装置内に設置した後装置内を排気して $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr程度の真空度とする。

次いで支持体用加熱ヒーター27により $300 \sim 500^\circ\text{C}$ に加熱して支持体表面を清浄にした後、支持体蛍光体層が蒸着形成される。

この際、雰囲気ガスを吸着させながら堆積させる輝尽性蛍光体層の生長速度は $10^2 \sim 10^3 \text{ \AA} / \text{min}$ 、好ましくは $10^2 \sim 10^3 \text{ \AA} / \text{min}$ である。

このようにして作成された輝尽性蛍光体層を有するパネルを大気中に取り出し、 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 程度の温度で熱処理を行うと、輝尽性蛍光体層中の前記空洞の一部が支持体面に垂直な方向へ延びるとともに前記柱状品どうしの境界面に沿って発達し、空隙あるいは亀裂を形成する(ただし空洞のまま残存するものもある)。こうして前記柱状品は、数本が束ねられたような形状の、それぞれが前記空隙あるいは亀裂により区画されて光学的に独立した柱状ブロックとなり、多数の微細な空洞を有する微細柱状ブロック構造の輝尽性蛍光体層が形成される。

前記の例では大気中で熱処理を施した場合について述べたが、これを省略して排気中のベーキングを柱状ブロック構造形成の工程にあてても同様の構造が得られる。また、蒸着中に支持体加熱用

の温度を $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度に設定し、バリアブルリークバルブ210を開いてAr、He、 N_2 などの不活性ガスを導入して圧力 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Torr程度の低真空とする。尚好ましい雰囲気ガスとしてはArである。

次にポートまたはルツボ24に通電し、抵抗加熱法によりポートまたはルツボ中の輝尽性蛍光体25たとえばタリウムを付着剤とした臭化ルビジウム蛍光体を蒸発させる。すると、輝尽性蛍光体は支持体26上に堆積されると同時に結晶成長し、支持体面から垂直方向に柱状品が形成されてゆく。

しかし、蒸着過程において結晶成長が促進される結晶面と、部分的に雰囲気ガスが吸着されて結晶成長が抑制される面が生ずる。結晶成長が促進される面は蒸発分子または原子が付着する方向にどんどん成長する。結晶成長が抑制される面は、蒸着層内の多数の微細な空洞あるいは空隙を形づくる。前記空洞の形状は、支持体面に対しほぼ垂直方向に延びた細長い形状が多い。このようにして支持体上に多数の微細な空洞を有する輝尽性蛍

ヒーターを高温すなわち $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 程度に設定して、蒸着と同時に前記熱処理の場合と同様の柱状ブロック構造形成を促すようにしてもよい。

また、前記蒸着工程では抵抗加熱法のかわりにエレクトロンビーム法を用いてもよい。

さらに、前記蒸着工程では複数の抵抗加熱器あるいはエレクトロンビームを用いて共蒸着を行うことも可能であるし、輝尽性蛍光体原料を複数の抵抗加熱器あるいはエレクトロンビームを用いて共蒸着し、支持体上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

蒸着工程および加熱処理工程の終了後、必要に応じて前記支持体上の輝尽性蛍光体層の外気への露呈面に好ましくは保護層を設けることにより、変換パネルが製造される。

なお、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける手順をとってもよい。

第1図に、本発明のパネル製造方法により製造された変換パネルの一例を、厚み方向の断面図と

して示す。

同図において10は本発明に関わる変換パネルの形態を示す。

11は支持体、12は該支持体面にほぼ垂直方向に延びた微細柱状ブロック構造を有する輝尽性蛍光体層であり、12aは一つ一つの微細柱状ブロックを表し、12bは12a間を隔絶する微細な空隙あるいは亀裂を表している。さらに前記微細柱状ブロック中には支持体面に対しほぼ垂直方向に延びた細長い空洞12cが存在する。

前記微細柱状ブロック12aの平均的径は1~400 μ mが好ましく、また前記微細柱状ブロック間の空隙12bは前記微細柱状ブロック12aが互いに光学的に独立していればいかなる間隔でもよいが、平均的には0~20 μ mが好ましい。前記空洞12cの間隔は好ましくは100 μ m以下、より好ましくは40 μ m以下とするのがよい。

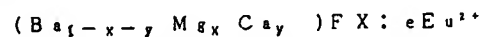
なお、前記輝尽性蛍光体層12の上部には、保護層13を設けることが好ましい。

また、支持体11と輝尽性蛍光体層12との間には、

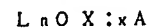
Dy, Tb及びTmのうち少なくとも1種でありxは $0.001 \leq x < 1$ モル%ある。)で表わされている蛍光体、特開昭51-29889号に記載されている Na_2SO_4 、 CaSO_4 及び BaSO_4 等にMn, Dy及びTbのうち少なくとも1種を添加した蛍光体、特開昭52-30487号に記載されている BeO 、 LiF 、 MgSO_4 及び CaF_2 等の蛍光体、特開昭53-39277号に記載されている $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Cu 、 Ag 等の蛍光体、特開昭54-47883号に記載されている $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x$: Cu (但しxは $2 < x \leq 3$)、及び $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x$: Cu 、 Ag (但しxは $2 < x \leq 3$)等の蛍光体、米国特許3,859,527号に記載されている $\text{SrS} : \text{Ce}$ 、 Sm 、 $\text{SrS} : \text{Eu}$ 、 Sm 、 $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{S} : \text{Eu}$ 、 Sm 及び $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} : \text{Mn}$ 、X (但しXはハロゲン)で表わされる蛍光体が挙げられる。また、特開昭55-12142号に記載されている $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 Pb 蛍光体、一般式が $\text{BaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (但し $0.8 \leq x \leq 10$)で表わされるアルミニウム酸バリウム蛍光体、及び一般式が $\text{M}^x\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 : \text{A}$ (但し M^x は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 、 Cd 又は Ba でありAは Ce 、 Tb 、 Eu 、 Tm 、

必要に応じ各層間の接着性をよくするための接着層を設けてもよいし、あるいは輝尽励起光および/または輝尽発光の反射層もしくは吸収層を設けてもよい。

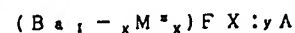
本発明のパネル製造方法において輝尽性蛍光体とは、最初の光もしくは高エネルギー放射線が照射された後に、光的、熱的、機械的、化学的または電気的等の刺激(輝尽励起)により、最初の光もしくは高エネルギーの放射線の照射量に対応した輝尽発光を示す蛍光体を言うが、実用的な面から好ましくは500nm以上の輝尽励起光によって輝尽発光を示す蛍光体である。本発明のパネルに用いられる輝尽性蛍光体としては、例えば特開昭48-80487号に記載されている $\text{BaSO}_4 : \text{Ax}$ (但しAはDy, Tb及びTmのうち少なくとも1種であり、xは $0.001 \leq x < 1$ モル%である。)で表される蛍光体、特開昭48-80488号記載の $\text{MgSO}_4 : \text{Ax}$ (但しAはHf或いはDyのうちいずれかであり、 $0.001 \leq x \leq 1$ モル%である)で表される蛍光体、特開昭48-80489号に記載されている $\text{SrSO}_4 : \text{Ax}$ (但しAはPb, Tl, Bi及びMnのうち少なくとも1種であり、xは $0.5 \leq x \leq 2.5$ である。)で表されるアルカリ土類金属珪酸塩系蛍光体が挙げられる。また、一般式が



(但しXはBr及びClの中の少なくとも1つであり、x, y及びeはそれぞれ $0 < x+y \leq 0.6$ 、 $xy \neq 0$ 及び $10^{-6} \leq e \leq 5 \times 10^{-2}$ なる条件を満たす数である。)で表される蛍光体が挙げられる。一般式が



(但しLnはLa, Y, Gd及びLuの少なくとも1つを、XはCl及び/又はBrを、AはCe及び/又はTbを、xは $0 < x < 0.1$ を満足する数を表す。)で表される蛍光体、特開昭55-12145号に記載されている一般式が



(但し M^x は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 及び Cd のうちの少なくとも1つを、XはCl, Br及びIのうちの少なくとも1つを、Aは Eu 、 Tb 、 Ce 、 Tm 、 Dy 、

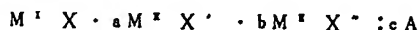
Pr, Ho, Nd, Yb及びErのうちの少なくとも1つを、 x 及び y は $0 \leq x \leq 0.6$ 及び $0 \leq y \leq 0.2$ なる条件を満たす数を表す。)で表される蛍光体、特開昭55-84389号に記載されている一般式が $BaFX : xCe, yA$ (但し、 X はCl, Br及びIのうちの少なくとも1つ、 A はIn, Tl, Gd, Sm及びZrのうちの少なくとも1つであり、 x 及び y はそれぞれ $0 < x \leq 2 \times 10^{-1}$ 及び $0 < y \leq 5 \times 10^{-2}$ である。)で表される蛍光体、特開昭55-160078号に記載されている一般式が



(但し M^x はMg, Ca, Ba, Sr, Zn及びCdのうちの少なくとも1種、 A はBeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Al₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, In₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, GeO₂, SnO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅及びThO₂のうちの少なくとも1種、 Ln はEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm及びGdのうちの少なくとも1種であり、 X はCl, Br及びIのうちの少なくとも1種であり、 x 及び y はそれぞれ $5 \times 10^{-3} \leq x \leq 0.5$ 及び

ち少なくとも1種、 X 及び X' はF, Cl, Brのうちの少なくとも1種を表す。また、 x 及び y は、 $1 \times 10^{-1} < x < 3 \times 10^{-1}$ 、 $1 \times 10^{-1} < y < 1 \times 10^{-1}$ なる条件を満たす数であり、 n/m は $1 \times 10^{-2} < n/m < 7 \times 10^{-1}$ なる条件を満たす。)で表される蛍光体、及び

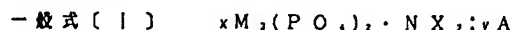
一般式



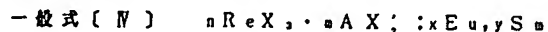
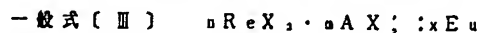
(但し、 M^x はLi, Na, K, Rb及びCsから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、 M^x はBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu及びNiから選ばれる少なくとも一種の二価金属である。 M^x はSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga, 及びInから選ばれる少なくとも一種の三価金属である。

X, X' 及び X'' はF, Cl, Br及びIから選ばれる少なくとも一種のハロゲンである。 A はEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Tl, Na, Ag, Cu及びMgから選ばれる少なくとも一種の金属である。

$0 < y \leq 0.2$ なる条件を満たす数である。)で表される希土類元素付活二価金属フルオロハライド蛍光体、一般式が $ZnS : A, (Zn, Cd)S : A, CdS : A, ZnS : A, X$ 及び $CdS : A, X$ (但し A はCu, Ag, Au又はMnであり、 X はハロゲンである。)で表される蛍光体、特開昭57-148285号に記載されている一般式〔I〕又は〔II〕、



(式中、 M 及び N はそれぞれMg, Ca, Sr, Ba, Zn及びCdのうち少なくとも1種、 X はF, Cl, Br, 及びIのうち少なくとも1種、 A はEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Er, Sb, Tl, Mn及びSmのうち少なくとも1種を表す。また、 x 及び y は $0 < x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 1$ なる条件を満たす数である。)で表される蛍光体、一般式〔III〕又は〔IV〕



(式中、 Re はLa, Gd, Y, Luのうち少なくとも1種、 A はアルカリ土類金属、Ba, Sr, Caのう

また a は $0 \leq a < 0.5$ 範囲の数値であり、 b は $0 \leq b < 0.5$ の範囲の数値であり、 c は $0 < c \leq 0.2$ の範囲の数値である。)で表されるアルカリハライド蛍光体等が挙げられる。特にアルカリハライド蛍光体は蒸着用として好適であって好ましい蛍光体である。

しかし、本発明のパネル製造方法に用いられる輝尽性蛍光体は、前述の蛍光体に限られるものではなく、放射線を照射した後輝尽励起光を照射した場合に輝尽蛍光を示す蛍光体であればいかなる蛍光体であってもよい。

本発明のパネル製造方法は前記の輝尽性蛍光体の少なくとも一種類を含む一つ若しくは二つ以上の輝尽性蛍光体層から成る輝尽性蛍光体層群を形成する工程を含んでもよい。また、それぞれの輝尽性蛍光体層に含まれる輝尽性蛍光体は同一であってもよいが異なってもよい。

本発明のパネル製造方法において、用いられる支持体としては各種高分子材料、ガラス、金属等が用いられる。特に情報記録材料としての取り扱

い上可撓性のあるシートあるいはウェブに加工できるものが好適であり、この点から例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネイトフィルム等のプラスチックフィルム、アルミニウム、鉄、銅、クロム等の金属シート或は該金属酸化物の被覆層を有する金属シートが好ましい。

また、これら支持体の層厚は用いる支持体の材質等によって異なるが、一般的には $80\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ であり、取り扱い上の点からさらに好ましくは $80\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ である。

本発明のパネル製造方法においては、一般的に前記輝尽性蛍光体層が露呈する面に、輝尽性蛍光体層群を物理的にあるいは化学的に保護するための保護層を設けることが好ましい。この保護層は、保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あるいはあらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよ

更に前記蒸着法による輝尽性蛍光体層は透明性に優れており、輝尽励起光及び輝尽発光の透過性が高く、従来の塗設法による輝尽性蛍光体層より層厚を厚くすることが可能であり、放射線に対して一層高感度となる。

第3図(a)は本発明のパネル製造方法による変換パネルの輝尽性蛍光体層及び該層厚に対応する輝尽性蛍光体附着量と放射線感度の関係の一例を表している。

また本発明のパネル製造方法により得られた微細柱状ブロック構造の輝尽性蛍光体層を有するパネルの鮮鋭性の一例を第3図(b)に於いて特性曲線31によって示す。

本発明のパネル製造方法によれば、特願昭59-266912~266916号に記載されている微細柱状ブロック構造よりも微細な構造が形成され、得られるパネルは、光誘導効果により輝尽励起光が柱状ブロック内面および空洞面で内部に反射を繰り返すので、たとえば特願昭59-266914号に示されるタイル状構造を引き継いだものの特性を示す第3図(b)の

い。保護層の材料としては酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化一塩化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン、アクリロニトリル共重合体等の保護層用材料が用いられる。

また、この保護層は真空蒸着法、スパッタ法等により、 SiC 、 SiO_2 、 SiN 、 Al_2O_3 などの無機物質を積層して形成してもよい。

前記したような本発明のパネル製造方法により得られる変換パネルは輝尽性蛍光体層に結着剤を含んでいないので輝尽性蛍光体の附着量(充填率)が従来の輝尽性蛍光体を塗設した輝尽性蛍光体層の約2倍あり、輝尽性蛍光体層単位厚さ当たりの放射線吸収率が向上し放射線に対して高感度となるばかりか、画像の粒状性が向上する。

32と比較すると明らかなように、画像の鮮鋭性が向上するとともに輝尽性蛍光体の層厚の増大にもなう鮮鋭性をより向上することが可能である。

また、輝尽性蛍光体粒子を結着剤に分散塗布する従来の製造方法による変換パネルの特性を第3図(b)の33に示す。これより明らかに画像の鮮鋭性が優れていることがわかる。

また、本発明のパネル製造方法は、特願昭59-266912~266915号に述べられている微細柱状ブロック構造の素地層すなわち支持体表面の微細な凹凸パターンあるいは微小タイル状板構造あるいは微小タイル状板と細線網との組み合わせなどを製造する工程を必要としないため、従来のパネル製造方法に比べ工程が簡略化される。

【実施例】

次に実施例によって本発明を説明する。

実施例1.

支持体として 0.5mm 厚のアルミニウム板を蒸着器中に設置した。次に抵抗加熱用のモリブデンボート中にアルカリハライド系輝尽性蛍光体 RbBr

0.004Tℓを入れ、抵抗加熱用電極にセットし、続いて蒸着器内を排気して 1×10^{-7} Torr真空度とした。次いで支持体加熱用ヒーターにより支持体を300~500℃に加熱して支持体表面を清浄した後、支持体を100℃に設定し、アルゴンガスを導入して 1×10^{-4} Torr程度に保持した。次にモリブデンボートに通電し、抵抗加熱法によりRbBr:0.004Tℓを蒸発させ、約250μm厚の輝尽性蛍光体層を有する変換パネル原体を作成した。この変換パネル原体を大気中に取り出して350℃で30分間熱処理を施し、本発明のパネル製造方法による変換パネルAを得た。

このようにして得られた本発明のパネル製造方法による変換パネルAに管電圧80KVpのX線を10mR照射した後、半導体レーザー光(780nm)で輝尽励起し、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光を光検出器(光電子増倍管)で光電変換し、この信号を画像再生装置によって画像として再生し、銀塩フィルム上に記録した。信号の大きさより、変換パネルAのX線に対する感度を調べ、また得られた蛍光体層用塗布液を調整した。次にこの塗布液を水平に置いた300μm厚の支持体としての黑色ポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、自然乾燥させて250μm厚の輝尽性蛍光体層を形成した。

このようにして得られた比較の変換パネルPは実施例1と同様にして評価し、結果を第1表に併記する。

比較例2.

0.5mm厚のアルミニウム板を特願昭59-266914号に示した方法により陽極酸化処理、封孔処理および加熱処理してタイル状板が微細な間隙により互いに隔絶されて敷きつめられたとき表面構造とした支持体を蒸着器中に設置した。

次に抵抗加熱用のモリブデンボート中にアルカリハライド系輝尽性蛍光体RbBr:0.004Tℓを入れ、抵抗加熱用電極にセットし、続いて蒸着器内を排気して 1×10^{-7} Torrの真空度とした。次いで支持体加熱用ヒーターにより支持体を300~500℃に加熱して支持体表面を清浄にした後、支持体

た画像より、画像の変調伝達関数(MTF)及び粒状性を調べ第1表に示す。

第1表において、X線に対する感度は、本発明のパネルAを100相対値で示してある。また、変調伝達関数(MTF)は、空間周波数が2サイクル/mmの時の値である。

実施例2.

実施例1において蒸着中のアルゴン圧力を 5×10^{-4} Torrに、また蒸着中の支持体温度を350℃に設定することと蒸着終了後の加熱処理を省くこと以外は実施例1と同様の作業を行うことにより、本発明のパネル製造方法による変換パネルBを得た。

このようにして得られた本発明のパネル製造方法による変換パネルBは、実施例1と同様にして評価し、結果を第1表に併記する。

比較例1.

輝尽性蛍光体RbBr:0.004Tℓ 8重量部とポリビニルブチラール樹脂1重量部と溶剤(シクロヘキサノン)5重量部を用いて混合、分散し、輝尽性を100℃に設定し、 2×10^{-4} Torrの真空度とした。

次にモリブデンボートに通電し、抵抗加熱法によりRbBr:0.004Tℓを蒸発させ、約250μmの厚さに真空蒸着して比較の変換パネルQを得た。

このようにして得られた比較の変換パネルQは実施例1と同様にして評価し、結果を第1表に併記する。

第1表

変換パネル	膜厚(μm)	感度	粒状性	鮮鋭性(%)
A	250	100	よい	61
B	250	104	よい	59
P	250	51	普通	30
Q	250	97	よい	47

第1表より明らかなように本発明の製造方法による変換パネルA、Bは、比較の変換パネルPに比べてX線感度が約2倍高くしかも画像の粒状性が優れていた。これは本発明の製造方法による変換パネルは輝尽性蛍光体層中に結着剤を含んでおらず輝尽性蛍光体の充填率が比較の変換パネルに

比べて高くX線の吸収率が良いためである。

また、本発明の製造方法による変換パネルA、Bは比較の変換パネルPに比べてX線感度が高いにもかかわらず鮮鋭性の点でも優れていた。これは、本発明の製造方法によれば、変換パネルの輝尽性蛍光体層は微細柱状ブロック構造および微細な空隙を有しているので、輝尽励起光である半導体レーザの輝尽性蛍光体層中での散乱が減少するためである。

さらに、本発明の製造方法による変換パネルA、Bは比較の変換パネルQに比べて、X線感度および粒状性は同等であるにもかかわらず鮮鋭性が優れていた。これは本発明の製造方法では、アルゴン雰囲気中で蒸着を行いつつ加熱処理を施しているため、変換パネルA、Bは比較の変換パネルQの微細柱状ブロック構造よりも微細な構造をもち、光誘導効果がより優れているためである。

【発明の効果】

以上述べてきたように、本発明によれば輝尽性蛍光体層が微細柱状ブロック構造および微細な空隙の一部を示す断面図である。第2図は本発明において用いられる蒸着装置の一例を示す概略図である。第3図(a)は本発明によって作成された変換パネル例における輝尽性蛍光体層厚及び付着量と放射線に対する感度とを示す図であり、(b)は空間周波数と変調伝達関数(MTF)との関係を示す図である。第4図(a)は従来の変換パネルにおける輝尽性蛍光体層及び付着量と放射線に対する感度とを示す図であり、(b)は前記従来の変換パネルにおける輝尽性蛍光体層厚及び付着量と空間周波数が2サイクル/mmにおける変調伝達関数(MTF)とを示す図である。

- | | |
|---------------|-----------|
| 10…変換パネル | 11…支持体 |
| 12…輝尽性蛍光体層 | 13…保護層 |
| 20…真空槽 | 21…真空槽基板 |
| 22…排気口 | 23…ノインバルブ |
| 24…ポートまたはルツボ | |
| 25…輝尽性蛍光体 | 26…支持体 |
| 27…支持体加熱用ヒーター | |
| 28…膜厚制御用測定子 | |

隙を有するため、輝尽励起光の輝尽性蛍光体層中での散乱が著しく減少し、その結果画像の鮮鋭性を向上されることが可能である。

また、本発明によれば輝尽性蛍光体層の増大による画像の鮮鋭性の低下が小さいため、輝尽性蛍光体層を大きくすることにより、画像の鮮鋭性を低下させることなく放射線感度を向上させることが可能である。

また、本発明によれば輝尽性蛍光体層の増大による画像の鮮鋭性の低下が小さいため、輝尽性蛍光体層厚を大きくすることにより、画像の鮮鋭性を低下させることなく画像の粒状性を向上させることが可能である。

また、本発明によれば本発明の放射線画像変換パネルを安価に安定して製造することが可能である。

本発明はその効果が極めて大きく、工業的に有用である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法による変換パネル例

29…ガス導入管

210…バリアブルリークバルブ

211…真空計

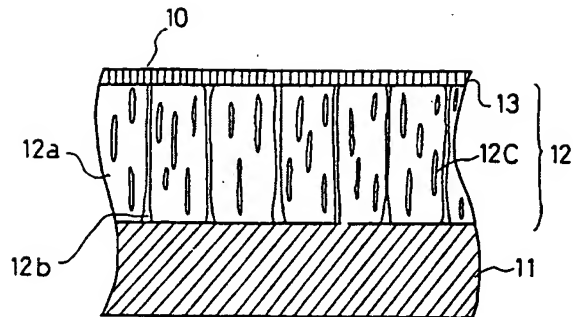
31…本発明の製造方法による変換パネルの特性曲線

32…微細柱状ブロック構造を有する変換パネルの特性曲線

33…従来の変換パネルの特性曲線

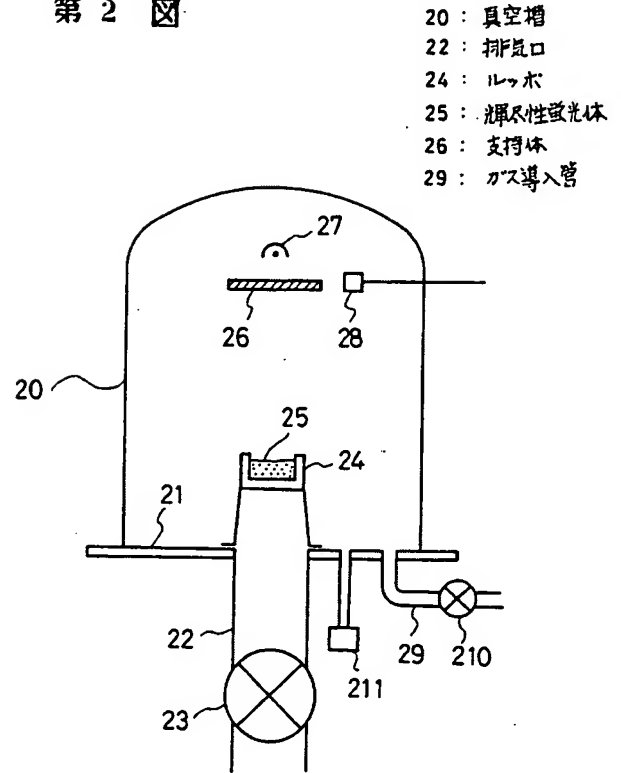
出願人 小西六写真工業株式会社

第 1 図



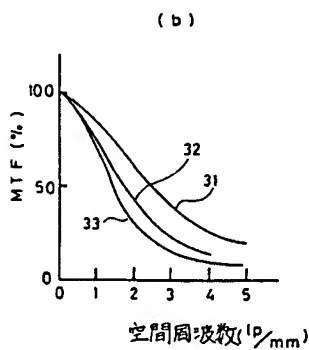
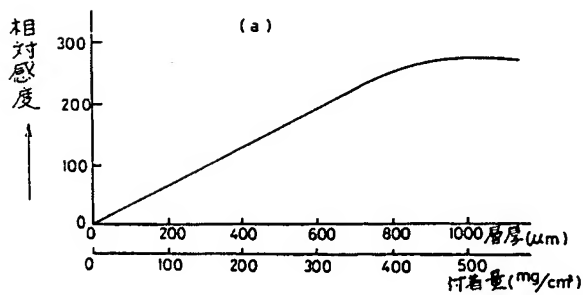
- 10 : 変換パネル
- 11 : 支持体
- 12 : 輝尽性蛍光体層
- 12a : 微細柱状ブロック
- 12b : 空隙
- 12c : 空洞
- 13 : 保護層

第 2 図



- 20 : 真空槽
- 22 : 排気口
- 24 : レッポ
- 25 : 輝尽性蛍光体
- 26 : 支持体
- 29 : ガス導入管

第 3 図



第 4 図

